

SÉRIE A, N° 257

N° D'ORDRE :

281

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ
DE PARIS

PAR

Joseph SÉGAL

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ABSORPTION ET DES PROPRIÉTÉS
CHIMIQUES DE QUELQUES DÉRIVÉS BENZÉNIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenu(e) le 10 MAI 1933 devant la Commission d'examen

MM. E. BLAISE *Président.*

MAUGUIN }
M^{me} RAMART-LUCAS } *Examinateurs.*

PARIS

LIBRAIRIE M. LAC

ÉDITEUR

26. Rue Monsieur-le-Prince, 26

1933

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE L'ABSORPTION
ET DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES
DE QUELQUES DÉRIVÉS BENZÉNIQUES**

SÉRIE A, N° 257

N° D'ORDRE :

281

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ
DE PARIS

PAR

Joseph SÉGAL

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ABSORPTION ET DES PROPRIÉTÉS
CHIMIQUES DE QUELQUES DÉRIVÉS BENZÉNIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le avril 1933 devant la Commission d'examen

MM. E. BLAISE *Président.*

MAUGUIN

M^{me} RAMART-LUCAS.....

} *Examineurs.*

PARIS

LIBRAIRIE M. LAC

ÉDITEUR

26. Rue Monsieur-le-Prince, 26

—
1933



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.
Doyen C. MAURAIN, **Professeur**, Physique du globe.
Doyen Honoraire ... M. MOLLIARD.

Professeurs Honoraires {
 H. LE CHATELIER
 H. LEBESGUE
 A. FERNBACH
 A. LEDUC
 Léon BRILLOUIN
 A. DEREIMS.
 Emile PICARD
 Rémy PERRIER

Professeurs

MM.
 E. GOURSAT Analyse supérieure et algèbre supérieure.
 P. JANET Electrotechnique générale.
 F. WALLERANT Minéralogie.
 P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
 M. CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
 Emile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
 H. ABRAHAM Physique.
 M. MOLLIARD Physiologie végétale.
 E. CARTAN Géométrie supérieure.
 Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
 Jean PERRIN Chimie physique.
 L. LAPICQUE Physiologie générale.
 M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
 G. URBAIN Chimie générale.
 L. MARCHIS Aviation.
 E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des transformations.
 A. COTTON Physique générale.
 J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
 Charles FABRY Physique.
 R. LESPIEAU Théories chimiques.
 P. PORTIER Physiologie comparée.
 Charles PEREZ Zoologie.
 E. BLAISE Chimie organique.
 P.-A. DANGEARD Botanique.
 Léon BERTRAND Géologie structurale et géologie appliquée.
 E. RABAUD Biologie expérimentale.
 G. JULIA Calcul différentiel et calcul intégral.
 Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
 V. AUGER Chimie appliquée.
 P. WINTREBERT Anatomie et histologie comparées.
 O. DUBOSQ Biologie maritime.
 Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.
 L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.
 Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
 Ch. JACOB Géologie.
 P. PASCAL Chimie minérale.
 E. ESCLANGON Astronomie.
 H. BENARD Mécanique expérimentale des fluides.
 C. MAUGUIN Minéralogie.
 L. BLARINGHEM Botanique.
 A. GUILLIERMOND Botanique (P. C. N.).
 A. DENJOY Mathématiques générales.
 A. DUFOUR Physique (P. C. N.).
 H. BEGHIN Mécanique physique et expérimentale.
 DE BROGLIE Théories physiques.

MM.
 E. PECHARD Chimie (Ens. P. C. N.)
 A. GUILLET Physique.
 M. GUICHARD Chimie minérale.
 A. MICHEL-LEVY. Pétrographie.
 H. MOUTON Chimie physique.
 L. DUNOYER Optique appliquée.
 M. JAVILLIER Chimie biologique.
 ROBERT-LEVY Zoologie.
 A. DEBIERNE Radioactivité.
 E. DARMOIS Physique.
 G. BRUHAT Physique.
 F. PICARD Zoologie (Evolution des êtres organisés).
 L. JOLEAUD Paléontologie.
 M. FRECHET Calcul des probabilités et Physiques mathém.
 M^{me} RAMART-LUCAS Chimie organique.

MM.
 FOCH Mécanique expérimentale des fluides.
 PAUTHENIER Physique (P. C. N.).
 VILLEY Mécanique physique et expérimentale.
 LABROUSTE Physique du Globe.
 FREUNDLER Chimie (P. C. N.).
 PRENANT Zoologie.
 P. JOB Chimie générale.
 CHRETIEN Optique appliquée.
 BOHN Zoologie (P. C. N.).
 COMBES Sciences naturelles (P. C. N.).
 GARNIER Mécanique rationnelle.
 PERES Mécanique des fluides.
 LAUGIN Physiologie générale.
 TOUSSAINT Technique Aéronautiq.
 HACKSPILL Chimie (P. C. N.).
 A. PACAUD.
 D. TOMBECK.

Secrétaire

Secrétaire honoraire

A MADAME RAMART-LUCAS
Professeur à la Sorbonne

*Témoignage profondément respec-
tueux et reconnaissant.*

A MES PARENTS

A MES FRERES

Témoignage de mon affection.

INTRODUCTION

L'idée qui nous a guidés au début de nos recherches avait été de soumettre au contrôle expérimental pour certaines classes de dérivés benzéniques, la règle proposée par Madame Ramart concernant la comparaison entre la stabilité d'isomères, transformables l'un dans l'autre par la chaleur, et la position de leurs bandes d'absorption dans l'ultra-violet, règle dont l'énoncé est le suivant :

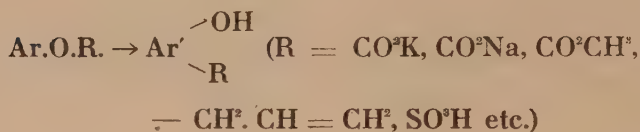
Lorsque deux substances A et A' peuvent se transformer l'une dans l'autre la vitesse de transformation sera plus grande dans le sens $A \rightarrow A'$ si, pour une même valeur du coefficient d'absorption, la fréquence correspondant à A est plus faible que celle qui correspond à A' ou, plus brièvement, si la branche ascendante de la courbe d'absorption de A' est située plus près du visible que celle qui correspond à A (1).

Cette règle, qui s'était déjà trouvée vérifiée pour un grand nombre de transpositions et qui de plus a permis d'en prévoir qui n'étaient pas encore connues, n'avait

(1) Mme Ramart-Lucas, C. R., t. 186, p. 1301, 1928.

pas été soumise au contrôle expérimental en ce qui regarde les transformations que l'on observe dans la série benzénique.

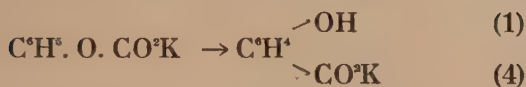
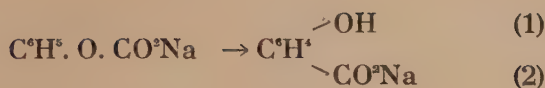
On sait que certaines substances de constitution Ar.O.R., dans lesquelles le radical aromatique Ar est lié au reste de la molécule par un atome d'oxygène, subissent, sous l'influence de la chaleur, une transformation intramoléculaire : un atome d'hydrogène du noyau aromatique permute avec le radical R et il se forme un phénol substitué dans le noyau :



D'après ce que l'on connaît de l'influence sur l'absorption des groupes substituants dans le noyau des dérivés aromatiques, il était à prévoir que les bandes d'absorption des composés Ar. O. R. se trouveraient situées plus loin du visible et qu'elles auraient, pour la plus grande partie de l'ultra-violet moyen, une intensité d'absorption plus faible que celle de leurs produits

de transformation Ar' $\begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{R} \end{array}$

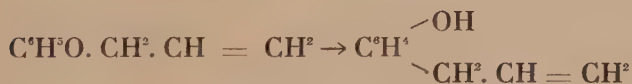
Pourtant un contrôle s'imposait et nous l'avons entrepris en ce qui regarde les transpositions :



Nous nous sommes donc proposés de préparer à l'état aussi pur que possible ces diverses substances et d'en mesurer l'absorption.

N'ayant pu obtenir le phénylcarbonate de sodium ou de potassium à l'état pur, la mesure de l'absorption a été faite sur l'éther éthylique correspondant. Pour la présente étude l'inconvénient n'est pas grand : si en effet il existe assez souvent des différences d'absorption entre un acide, ses sels de sodium ou de potassium et ses éthers, elles sont relativement faibles alors que les spectres d'absorption des carbonates de phényle et d'alcoyle sont très différents de ceux des acides oxybenzoïques ou de leurs éthers.

Nous avons tenté de faire la même étude en ce qui concerne la transformation de l'allyl-oxy-phényle en ortho-allylphénol :



On peut également ici prévoir que les allylphénols, quelles que soient d'ailleurs les positions respectives des

groupes OH et CH^2 . $\text{CH} = \text{CH}^2$ sur le noyau benzénique, ont la branche ascendante de leur bande d'absorption située plus près du visible que l'allyl-oxy-phényle.

En effet si dans un carbure tel que C^6H^5 . CH^2 . CH^2 . CH^3 , on remplace le radical propyle par le radical allyle, la présence de la liaison éthylénique située en β vis-à-vis du noyau benzénique ne modifie pas la position de la bande, la plus proche du visible, du carbure saturé.

C'est ainsi que, tout au moins jusqu'à $\lambda < 2300 \text{ \AA}$, l'allylbenzène a sensiblement la même absorption qu'un alcoylbenzène; on est donc en droit de supposer que les allyl-phénols auraient la même absorption que les crésols. Or, d'après Klingstedt (1) la première bande de l'orthocrésol se trouve située plus près du visible que la bande correspondante du phénol.

Pourtant nous n'avons pu mener cette étude à bonne fin, car si la préparation à l'état pur de l'éther oxyde est relativement aisée, nous avons dû renoncer à préparer à l'état de pureté suffisante l'orthoallylphénol. On obtient vraisemblablement un mélange d'allylphénol et d'isoallylphénol.

Au cours de cette étude nous avons pu constater (et ceci avait déjà été signalé par divers savants (2) que les bandes d'absorption d'un phénol ainsi que celles de ses éthers oxydes (lesquels ont sensiblement la

(1) C. R. de l'Ac. des Sc., 1923, 674.

(2) Marchlewsky et Mayer, C. 1929 II, 2152.

même absorption que les phénols), se trouvent plus près du visible et ont une intensité d'absorption beaucoup plus élevée que les bandes d'absorption des éthers-sels des mêmes phénols.

D'autre part la mesure de l'absorption dans l'ultra-violet de l'acide o-coumarique et de la coumarine nous a permis d'apporter une contribution à l'étude de l'influence de la cyclisation sur le spectre des molécules.

Depuis Hartley on admet de façon générale que la cyclisation provoque un effet bathochrome. Madame Ramart qui, en collaboration avec M. Hoch, a entrepris récemment une étude de ce phénomène dans différentes séries, a pensé que le changement de couleur, provoqué par la fermeture d'une chaîne dans une molécule contenant par exemple deux chromophores A et B doit correspondre pour une part à l'effet produit par le « couplage de A et B si ceux-ci, par suite de la formation du cycle, sont amenés à proximité et à la répercussion de ce couplage sur l'état intérieur des autres chromophores présents » ; ces changements dans l'absorption par suite de la cyclisation d'une chaîne étant semblables à ceux que l'on constate en comparant l'absorption de la molécule primitive non cyclisée à celle d'une autre molécule, également acyclique, dans laquelle les chromophores occupent les mêmes positions respectives que dans la molécule à chaîne fermée.

Pour une autre part un changement de couleur peut

être provoqué par une modification de l'état intérieur des groupes formant le cycle, modification due à un changement des angles valentiels.

D'après cela le sens du phénomène ne dépendrait pas de la fermeture de la chaîne mais de la nature des groupes qui se trouvent rapprochés par la cyclisation et du nombre d'atomes qui forment le cycle.

En sorte que, de même que l'éthérification des phénols par les acides provoque un effet hypsochrome et une diminution d'intensité d'absorption, la lactonisation de l'acide ortho-coumarique, qui donne la coumarine, doit provoquer un effet semblable (contrairement à la règle de Hartley). C'est effectivement ce que nous avons pu constater ; la coumarine est plus transparente que l'acide o-coumarique.

Enfin, nous avons mesuré l'absorption d'un certain nombre d'aldéhydes et de cétones dérivées de l'aldéhyde benzoïque et de l'acétophénone afin d'étudier la modification de couleur provoquée par l'introduction dans le noyau benzénique de divers radicaux. Nous avons également fait l'analyse spectrale des semi-carbazones de ces aldéhydes.

Toutes les substances dont nous avons mesuré l'absorption étaient connues et leur préparation fut en général facile à effectuer. Pourtant leur obtention à l'état optiquement pur fût parfois laborieuse à réaliser :

c'est le cas par exemple pour le carbonate de phényle et d'éthyle.

En effet, ainsi que nous le verrons par la suite, la première bande d'absorption du phénol est située plus près du visible et possède un coefficient d'absorption beaucoup plus élevé que celui du carbonate de phényle et d'éthyle, en sorte qu'une trace de phénol modifie le spectre d'absorption du carbonate double. Or la séparation rigoureuse de ces deux composés n'est pas très aisée.

Pour effectuer nos mesures d'absorption, nous nous sommes servis du spectrographe pour chimistes de Zeiss. La source de rayons ultra-violets est constituée par une lampe Challonge. Le solvant et la solution sont introduits dans deux cuves identiques à fenêtres de quartz. Le spectrographe est muni d'un prisme de Hufner sur lequel sont fixées l'une au-dessus de l'autre les deux cuves. Ce dispositif permet de photographier en même temps le solvant et la solution.

L'intensité de la lumière qui traverse le solvant peut être affaiblie dans un rapport connu à l'aide d'un secteur tournant.

Soit I_0 l'intensité de la lumière qui pénètre dans la solution, I celle de la lumière qui a traversé la solution, ϵ le coefficient d'absorption moléculaire, d l'épaisseur du liquide traversé, on a par définition :

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon cd} \quad \text{d'où} \quad \epsilon = \frac{I}{cd} \log. \frac{I_0}{I}$$

Lorsque pour une radiation déterminée il y a égalité de noircissement pour la photographie du solvant et celle de la solution, le rapport $\frac{I_0}{I}$ est égal au rapport $\frac{2\pi}{\alpha}$ α étant l'angle d'ouverture du secteur tournant.

Les résultats de ces mesures ont été représentés par des courbes tracées en portant en ordonnées le logarithme du coefficient d'absorption défini comme il vient d'être dit, et en abscisses les longueurs d'onde et les fréquences d'absorption.

L'exposé de notre travail comprendra les chapitres suivants :

I). — Etude de l'absorption des éthers phénoliques et des acides oxybenzoïques.

II). — Etude de l'absorption de quelques dérivés de l'acide O-oxycinamique.

III). — Etude de l'absorption de quelques adéhydes Ar. CHO, et cétones Ar. CO CH³ et de leurs semicarbazones.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de chimie organique à la Sorbonne, sous la direction de Madame Ramart-Lucas, professeur. Qu'il me soit permis de l'assurer de ma profonde reconnaissance pour tous les conseils qu'elle n'a cessé de me prodiguer durant mon séjour dans son laboratoire.

Enfin que Madame Grumez et M. Hoch, trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

CHAPITRE PREMIER

ETUDE DES ETHERS PHENOLIQUES ET DES ACIDES OXYBENZOIQUES

I

Absorption des éthers phénoliques

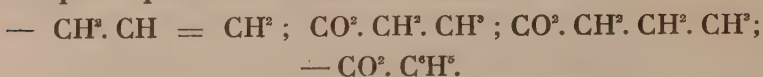
Nous étudierons tout d'abord l'absorption de ces substances et nous exposerons ensuite les conditions dans lesquelles nous nous sommes placés afin de les obtenir optiquement purs.

Nous avons mesuré l'absorption des éthers suivants :

Carbonate d'éthyle et de phényle	$C^6H^5.O.CO.O.CH^3.CH^3$
Oxyde de phényle et d'allyle	$C^6H^5.O.CH^3.CH=CH^2$
Butyrate de phényle	$C^6H^5.O.CO.C^4H^9$
Anisol	$C^6H^5.O.CH^3$
Carbonate de phényle	$C^6H^5.O.CO.O.C^6H^5$

Sauf en ce qui concerne l'anisol aucune mesure d'absorption de ces composés n'avait encore à notre connaissance été effectuée.

On peut considérer chacune de ces substances comme dérivant de l'anisol dans lequel le groupe CH^3 est remplacé par les différents radicaux :



L'anisol dont l'absorption a été à plusieurs reprises mesurée (1) possède deux branches principales : la première A, la plus proche du visible est formée de deux bandes qui chevauchent partiellement l'une sur l'autre et dont le maximum d'absorption est située à $2780 \text{ \AA}$ et à $2690 \text{ \AA}$ environ; la seconde B se prolonge dans l'ultra-violet plus lointain.

Nous avons à notre tour mesuré l'absorption de ce composé et les résultats que nous avons obtenus concordent avec ceux qui ont déjà été publiés. Nous donnons (fig. 1) la courbe d'absorption de l'anisol (1) en solution dans de l'alcool à 95° .

Phényl-Oxy-Allyle $\text{C}^6\text{H}^5. \text{O}. \text{CH}^2. \text{CH} = \text{CH}^2$. L'absorption de cet éther-oxyde est très peu différente de celle de l'anisol et ceci est en accord avec ce que l'on pouvait prévoir : d'une part on sait (2) que dans un composé de formule $\text{C}^6\text{H}^5. \text{O}. \text{CH}^2. \text{R}$ où le radical C^6H^5 est uni au reste de la molécule par un atome d'oxygène l'influence mutuelle des deux groupes est faible (c'est ainsi que la couleur de l'acide phénoxyacétique diffère

(1) Purvis, Soc. 105 II, 2482-2500.

(2) Mme Ramart et M. Hoch, Bull. de la Soc. Chim. (4) t, 51, p. 824, 1932.

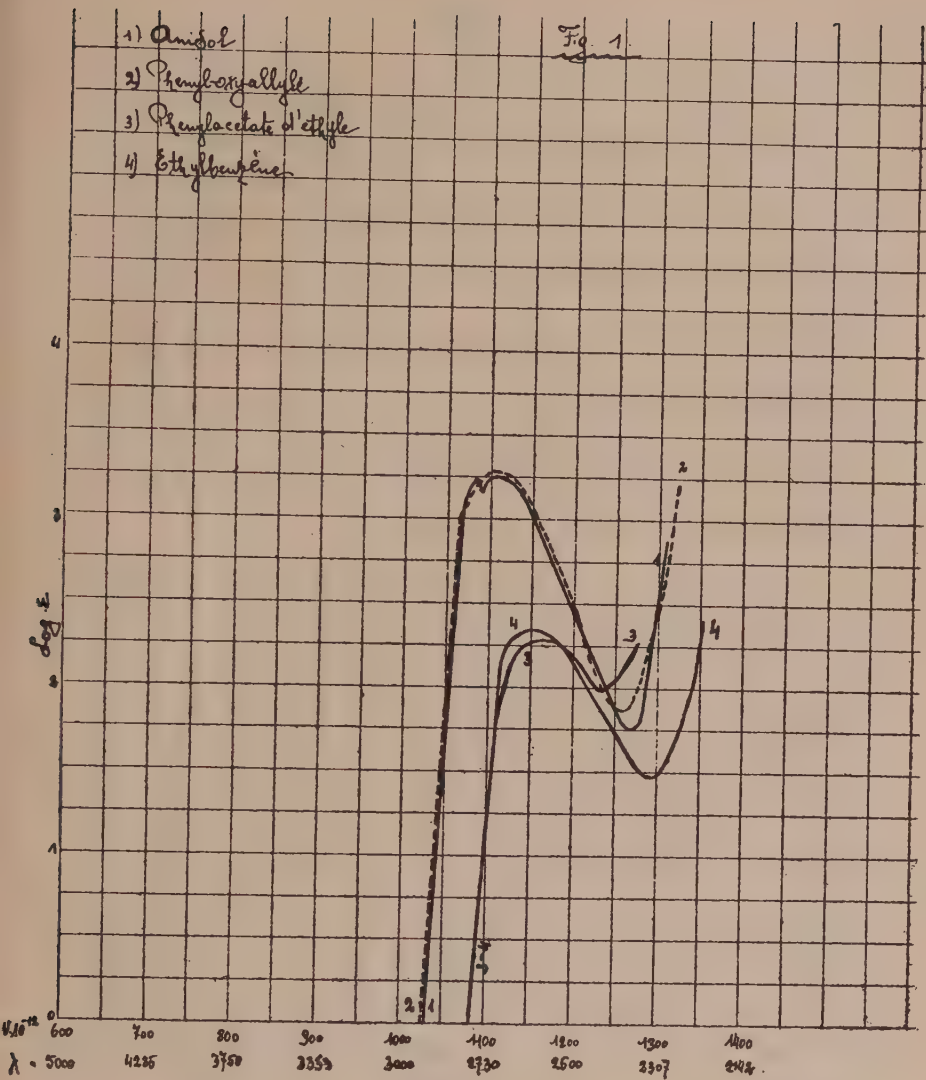


Figure 1

très peu de celle d'un mélange équimoléculaire d'anisol et d'acide acétique). Il s'ensuit que l'allylphénol doit avoir sensiblement le même spectre qu'un mélange d'anisol et d'un carbure monoéthylénique. D'autre part les carbures monoéthyléniques n'ont pas de bande d'absorption définie pour $\lambda \geq 2350 \text{ \AA}$. En sorte, que l'anisol et l'oxyde d'allyle et de phényle doivent avoir la même absorption pour $\lambda \geq 2350 \text{ \AA}$; c'est effectivement ce que nous avons pu constater ainsi qu'on peut le voir sur la figure 1 où se trouve tracée la courbe d'absorption du phényl-oxy-allyle (2).

Carbonate de phényle et d'éthyle $\text{C}^{\text{H}}^{\text{O}}.\text{O}.\text{CO}^{\text{O}}.\text{CH}^{\text{O}}.\text{CH}^{\text{O}}$.
— Lorsque le groupe $\text{CO}^{\text{O}}.\text{CH}^{\text{O}}.\text{CH}^{\text{O}}$ est uni au radical $\text{C}^{\text{H}}^{\text{O}}.\text{CH}^{\text{O}}$ l'influence mutuelle qu'exercent ces deux chromophores a pour conséquences une augmentation de l'absorption générale comme on peut le voir sur la figure I où se trouvent tracées les courbes du phénylacétate d'éthyle (3) et celle d'un mélange équimoléculaire d'acétate d'éthyle et d'éthylbenzène (4).

Lorsque $\text{CO}^{\text{O}}.\text{CH}^{\text{O}}.\text{CH}^{\text{O}}$ est lié au radical $\text{C}^{\text{H}}^{\text{O}}.\text{O}$ le phénomène est tout à fait différent: le carbonate de phényle et d'éthyle est beaucoup plus transparent que l'anisol et il est très intéressant d'observer que son spectre est très voisin de celui de l'éthylbenzène.

Nous donnons (fig. II) la courbe d'absorption de l'anisol (1), celle du carbonate de phényle et d'éthyle (2).

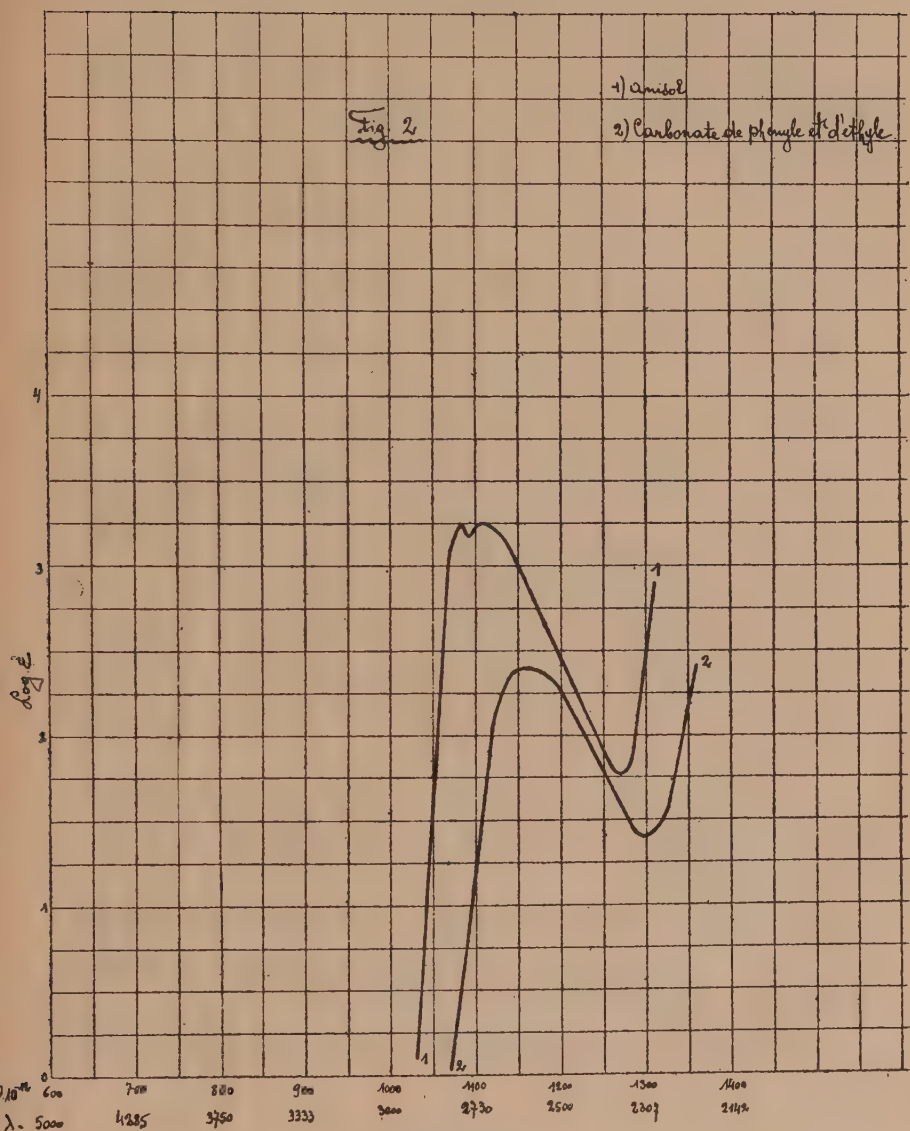


Figure II

Carbonate de phényle $C^6H^5.O.CO.O.C^6H^5$. — Ici encore, exactement comme pour le carbonate mixte, la fixation de deux radicaux $C^6H^5.O$ sur le groupe CO a pour effet de changer de façon très importante, et dans le sens d'une diminution d'absorption, le spectre que le groupe $C^6H^5.O$ introduit dans un carbure saturé.

Butyrate de phényle $C^6H^5.O.CO.C^6H^5$. — L'éthérisation du phénol par un acide gras produit un effet analogue (en ce qui regarde le déplacement des bandes) à celui qui est observé pour les éthers précédents. L'absorption du butyrate de phényle se rapproche beaucoup de celle de l'éthylbenzène.

Nous donnons (fig. III) la courbe d'absorption de l'anisol en concentration double (1) celle du carbonate de phényle (2) et enfin la courbe du butyrate de phényle (3) en solution dans l'alcool.

En résumé si nous comparons l'absorption des éthers sels ($C^6H^5.O.CO.R$; $C^6H^5.O.CO^2.R$) et celle des éthers-oxydes ($C^6H^5.O.R$) nous constatons une différence importante de couleur pour ces deux classes de composés.

Les éther-oxydes ont sensiblement la même absorption que le phénol et les éthers-sels la même couleur que l'éthyl-benzène.

Il semble donc que l'atome d'oxygène phénolique n'exerce plus la même action sur le noyau benzénique que celle qu'il exerce dans l'anisol.

Un phénomène que l'on peut rapprocher du précé-

Fig. 3.
Infr.

1) Amisol. 2N.

2) Carbonate de phenyle

3) Butyrate de phényle

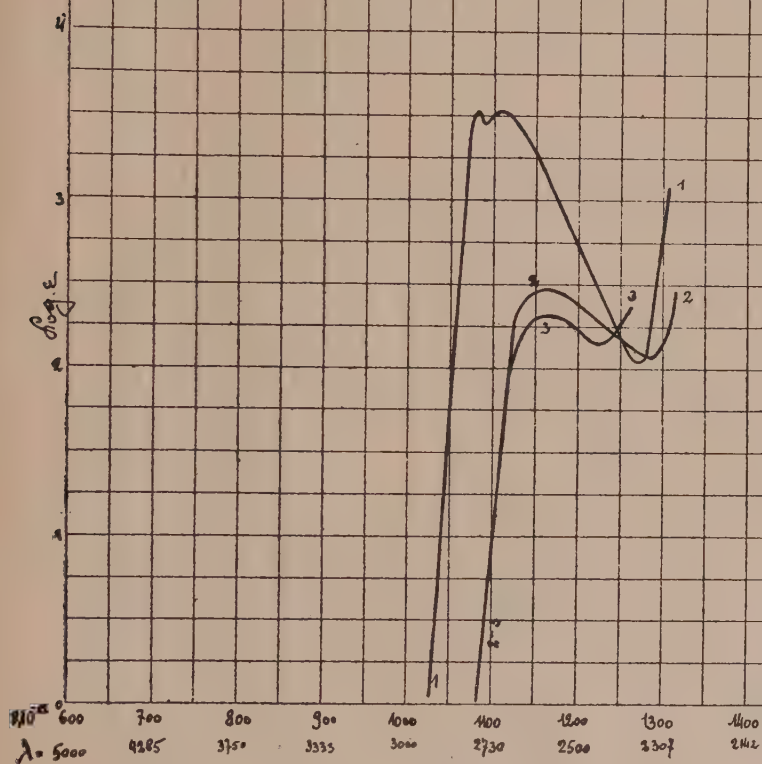


Figure III

dent est celui que l'on observe avec les anilines. Sous forme de base les bandes d'absorption de l'aniline sont beaucoup plus importantes (hauteur et largeur) que celles de l'éthyl-benzène ; sous forme de chlorhydrate le spectre de l'aniline est très voisin de celui de l'éthyl-benzène.

II

Préparation des éthers phénoliques

Tous les éthers dont nous avons mesuré l'absorption étaient connus et quelques-uns d'entre eux avaient été préparés par diverses méthodes dont l'application ne présentait en général aucune difficulté. Pourtant l'obtention de ces substances à l'état pur n'a pas toujours été aisée.

Afin de déterminer parmi les méthodes de synthèse connues celle qui convenait le mieux pour obtenir des produits exempts d'impuretés absorbantes, nous avons utilisé pour chacune des substances plusieurs méthodes de préparation.

Si l'on emploie la méthode qui consiste à traiter le phénol par un chlorure d'acide et si l'on ajoute un excès de ce dernier, on observe la formation d'une certaine quantité de cétone-phénol substance très absorbante dont une trace suffit à altérer le spectre

d'absorption de l'éther phénolique. Si au contraire on met en présence du phénol une quantité insuffisante de chlorure d'acide, on retrouve du phénol inaltéré qui est en général beaucoup plus absorbant que l'éther et qu'il est parfois difficile d'éliminer.

Si dans la synthèse précédente, on substitue au phénol son sel de sodium, les inconvénients précédents sont également observés.

De plus ces éthers sont souvent liquides à la température ordinaire en sorte que leur purification ne peut être effectuée que par des fractionnements répétés.

Butyrate de phényle. — Notre intention avait été tout d'abord, d'étudier l'acétate de phényle, mais les points d'ébullition du phénol et de son éther sont trop voisins pour pouvoir effectuer une séparation rigoureuse des deux produits (phénol P. E. = 182°, acétate de phényle P. E. = 193°).

Pour préparer cette substance nous avons employé la méthode indiquée par W. H. Perkins (1).

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, contenant une molécule de phénol, on introduit peu à peu, par une ampoule à brome, un peu plus d'une molécule de chlorure de butyryle. Quand tout le chlorure d'acide est ajouté on chauffe le mélange au bain de sable jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique (environ 3 heures). On laisse ensuite refroidir,

(1) Chem. Soc., t. 28, p. 546, et Bull. Soc. Ch., Paris III, 904 (1890 I).

on reprend par de l'eau, on épuise à l'éther ; la solution éthérée est agitée avec de la soude étendue puis avec de l'eau et finalement séchée sur un mélange de sulfate de sodium et de carbonate de potassium secs. Après avoir filtré la solution éthérée, chassé l'éther, le produit obtenu fut rectifié (P. E. 224°).

En mesurant l'absorption de cet éther, nous avons constaté qu'il contenait un produit possédant une bande d'absorption pouvant être attribuée à un groupe cétone ; or, d'après Perkins, à côté du butyrate de phényle, il se forme dans cette réaction du butyryle

phénol $\text{C}^{\text{H}} \begin{matrix} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{CO} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^3 \end{matrix}$ qui fond à 91° et qui se dissout facilement dans l'ammoniaque.

Nous avons donc repris le butyrate de phényle par de l'éther et nous avons lavé cette solution avec de l'ammoniaque étendue, puis avec une solution de soude à 5 %. Nous avons enfin décanté, puis séché la solution éthérée, chassé l'éther et distillé le produit. Le spectre d'absorption dans l'ultra-violet du butyrate de phényle ainsi purifié est dépourvu de la bande que nous avons signalée plus haut.

Carbonate d'éthyle et de phényle. — Plusieurs méthodes ont été proposées pour préparer cette substance. Nous allons exposer brièvement celles que nous avons expérimentées.

La plus ancienne préconisée par Pawlewsky (1) con-

(1) B. 17, I, 1205.

siste à traiter le phénol par le chloro-carbonate d'éthyle en présence de chlorure d'aluminium. Le produit ainsi obtenu est très impur et nous avons dû abandonner ce procédé.

Nous avons ensuite eu recours à la méthode indiquée par Fatianow (1). D'après cette méthode on traite le phénate de sodium par du chloro-carbonate d'éthyle ; il se forme à la fois le carbonate de phényle, du carbonate d'éthyle et du carbonate mixte d'éthyle et de phényle en quantité variables suivant les conditions de l'expérience : température, proportion des corps réagissants, etc.

Nous avons obtenu d'assez bons rendements en carbonate mixte (65 %) mais le produit obtenu était souillé de phénol.

Nous avons enfin préparé l'éther mixte de la façon suivante (2) :

Sur une molécule de phénate de sodium en suspension dans du toluène, nous avons fait tomber peu à peu une molécule d'oxychlorure de carbone en solution à 20 % dans du toluène. Tout en agitant, nous avons maintenu pendant quelque temps la température du mélange à 60/70°.

Nous avons ensuite introduit de l'alcool absolu dans le ballon (environ 6 fois la quantité théorique). Si le mélange est alcalin, on ajoute une petite quantité d'oxy-

(1) Jahresb., 1864, p. 447 ; Richter, Jurnal prak. Ch. II série, t. 27, 503, 511.

(2) Barral, Bl. (3) 23 I, 815, 817.

chlorure de carbone. On abandonne le tout pendant environ 24 heures à la température ordinaire.

Après le traitement habituel, on rectifie sous pression réduite le produit de la réaction : on recueille ainsi un peu de carbonate d'éthyle, environ 55 % de carbonate mixte et 20 % de carbonate de phényle.

Carbonate de phényle. — Nous avons obtenu ce corps comme produit secondaire dans la préparation du carbonate d'éthyle et de phényle. C'est un produit qui bout à 301/302° et qui fond à 78°.

Phényl-oxy-allyle. — Nous avons préparé cette substance d'après la méthode indiquée par Louis Henri (1) en traitant le phénate de sodium par le bromure d'allyle.

Dans un ballon, nous avons introduit successivement 31 gr. de phénol, 7 gr. 5 de sodium et 75 gr. d'alcool absolu en refroidissant le mélange ; nous avons ensuite ajouté peu à peu à l'aide d'une ampoule à brome le bromure d'allyle en quantité un peu supérieure à la quantité théorique et nous avons chauffé le tout environ 2 heures. Après refroidissement nous avons repris le mélange par de l'eau, puis nous l'avons épuisé à l'éther. La solution étherée fut séchée sur du sulfate de sodium anhydre, filtrée et, après avoir chassé l'éther, le résidu fut distillé à la pression ordinaire (P. E. 192/195°). Le rendement atteint 67 %.

(1) B. 5. 455.

III

Absorption des acides et des éthers ortho et para oxybenzoïques

Nous avons mesuré l'absorption des substances suivantes :

Acide o. oxybenzoïque $\text{OH. C}_6\text{H}_4\text{. COOH. (1-2)}$ en solution dans l'alcool et dans l'hexane.

L'éther correspondant en solution dans l'alcool et dans l'hexane

Acide p. oxybenzoïque $\text{OH. C}_6\text{H}_4\text{. COOH (1-4)}$ en solution alcoolique.

Acide p. méthoxybenzoïque $\text{CH}_3\text{O. C}_6\text{H}_4\text{. COOH (1-4)}$ en solution dans l'alcool.

Et les éthers correspondants.

Parmi ces composés les acides ortho et para oxybenzoïque avaient déjà été soumis à l'analyse spectrale en particulier par MM. V. Henri, Castille et Klingstedt (1) qui ont effectué les mesures d'absorption de ces acides dans de l'hexane contenant 10 % d'éther.

En ce qui regarde l'acide o. oxybenzoïque nos résultats sont en accord avec ceux qui ont été trouvés par ces savants.

(1) V. Henri, Klingstedt et Castille, C. R. de Ac. Sciences, t. 176, p. 749 (1923).

V. Henri, études de photochimie, Gauthier-Villars, 1919, p. 174.

Pour l'acide p. oxybenzoïque nous avons constaté que les petites bandes fines qui avaient été observées par Klingstedt pour la solution hexanique de cet acide sont à peine perceptibles pour sa solution alcoolique. Ce phénomène est assez fréquent, certaines substances telles que les aldéhydes aromatiques Ar. CHO qui possèdent en solution dans l'hexane des petites bandes fines en sont dépourvues en solution alcoolique (voir page 42).

Nous avons pu constater que l'acide salicylique possède sensiblement dans l'alcool la même absorption que dans l'hexane. Il en est de même pour son éther.

Le spectre de l'acide p. oxybenzoïque dans l'alcool est également très voisin de celui de l'acide p. méthoxybenzoïque et de son éther-sel éthylique.

Dans la fig IV sont tracées les courbes d'absorption de l'acide salicylique dans l'hexane et dans l'alcool (1), de l'o. oxybenzoate de méthyle dans l'alcool et dans l'hexane (2), du p. oxybenzoate d'éthyle dans l'alcool (3) et enfin du carbonate d'éthyle et de phényle (4).

Si maintenant nous comparons l'absorption des acides oxybenzoïques et celle du carbonate d'éthyle et de phényle on constate que ici encore, conformément à la règle proposée par Madame Ramart, l'isomère le plus labile possède la branche ascendante de sa courbe d'absorption le plus éloigné du visible.

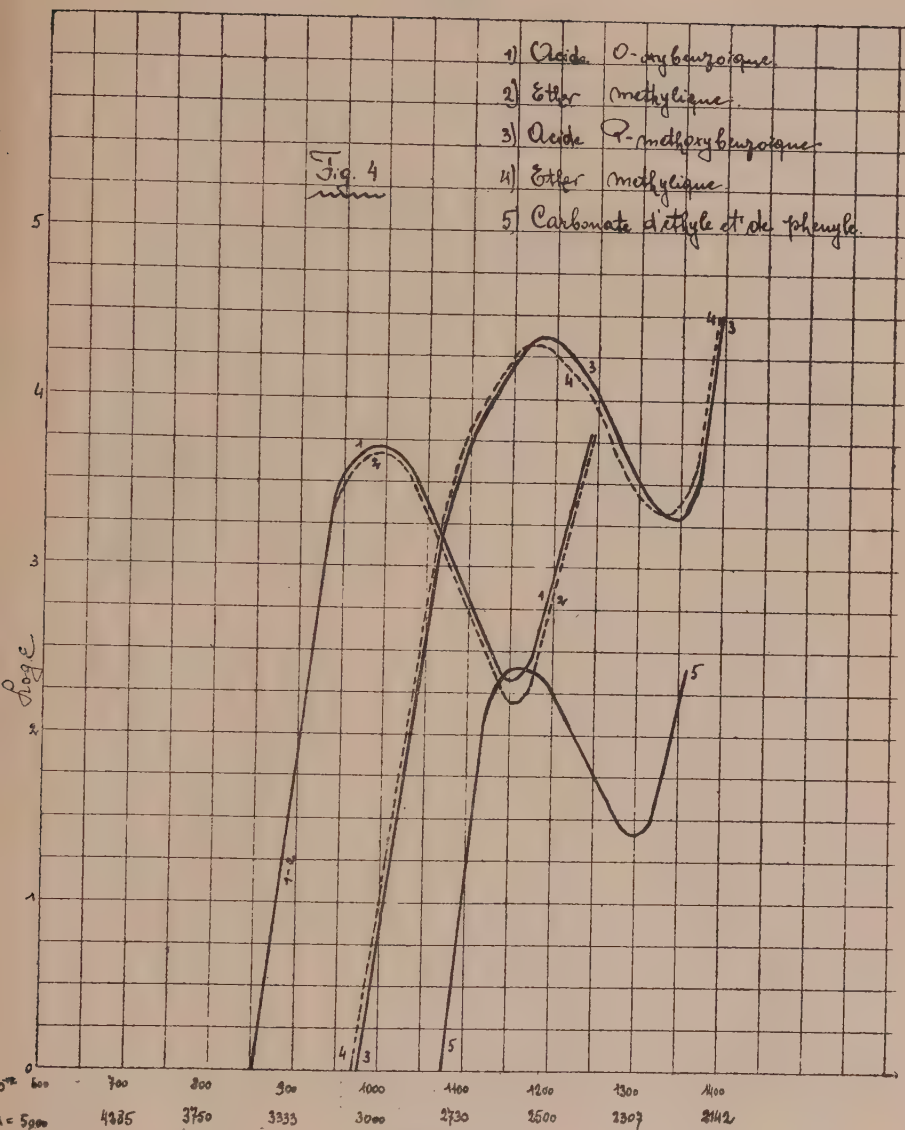


Figure IV

IV

*Préparation, purification
des acides oxybenzoïques et de leurs éthers*

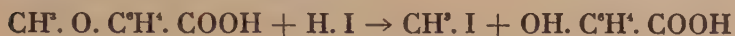
Tous les composés étudiés étaient connus et quelques-uns d'entre eux peuvent être fournis par le commerce. Dans certains cas c'est le produit industriel qui après avoir été soigneusement purifié, nous a servi pour nos mesures d'absorption. Il en a été ainsi par exemple pour l'acide salicylique. Le produit commercial a été soumis à des cristallisations répétées dans l'eau après traitement au noir animal.

Salicylate de méthyle $\text{OH} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_3$. — Pour préparer cet éther nous sommes partis de l'acide salicylique (préalablement purifié) et nous avons employé la méthode décrite par Schreiner (1). On fait passer pendant deux à trois heures, en refroidissant, un courant d'acide chlorhydrique sec dans un mélange composé de 10 gr. d'acide salicylique et de 21 gr. d'alcool méthylique absolu. Après le traitement habituel, l'éther est soigneusement fractionné. Il distille à 110° sous 15 mm. et à 224° sous 775 mm.

Acide p. oxybenzoïque. — $\text{OH} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{COOH}$. — Nous avons préparé cet acide d'après la méthode indiquée par

(1) A. 197. 17.

Saitzew (1) qui consiste à démétyler l'acide anisique en le chauffant avec une solution aqueuse concentrée d'acide iodhydrique, vers 125°/130° en tube scellé pendant douze à seize heures.



Quand l'opération est terminée on ouvre le tube, on chasse par distillation l'iodure de méthyle et l'acide iodhydrique en excès.

Le résidu de cette distillation partielle se prend en masse ; on purifie l'acide en le traitant en solution aqueuse chaude par du noir animal, puis en le soumettant à plusieurs cristallisations dans l'eau et dans l'alcool.

(1) A. 127, 129.

CHAPITRE II

ETUDE DES DERIVES O. OXY-CINNAMIQUES

I

Absorption

Nous avons mesuré l'absorption de l'acide o. coumarique fondant à 208° , de son éther éthylique et sa lactone la coumarine, en solution alcoolique à la concentration de N/100, N/1000, N/10000.

Nous n'avons pas trouvé mentionnée dans la littérature l'étude de l'absorption de ces substances.

Le spectre d'absorption de l'acide o. coumarique est tout à fait semblable à celui de son éther éthylique ; il se compose de 3 bandes A, B, C. Les bandes A et B ont un maximum d'absorption situé respectivement vers $\lambda = 3260 \text{ \AA}$ et $2700 \text{ \AA}$; la bande C se prolonge dans l'ultra-violet plus lointain.

La Coumarine possède également 3 bandes A', B', C' ; les bandes A' et B' ont leur maximum situé vers $3120 \text{ \AA}$ et $2740 \text{ \AA}$.

L'examen du spectre de chacun de ces corps conduit à des remarques intéressantes. Les bandes d'absorption de l'acide ont sensiblement la même forme que celles de la lactone, mais les bandes de cette dernière se trouvent situées plus loin du visible et ont une intensité d'absorption plus faible. Le phénomène présente donc un aspect analogue à celui que l'on observe par éthérisation d'un phénol. Dans ce dernier cas, également, les bandes d'absorption ont la même forme, mais celle de l'éther-sel est située plus loin du visible et possède une intensité d'absorption plus faible. Nous donnons (fig. V) la courbe d'absorption de l'acide o. coumarique (1), de la coumarine (2), du phénol (3), du carbonate de phényle et d'éthyle (4).

Préparation de l'éther et de l'acide o. coumarique

Nous avons préparé ces substances à partir de la coumarine, produit industriel que nous avons préalablement purifié en la traitant tout d'abord en solution alcoolique par du noir animal et en la soumettant ensuite à des cristallisations répétées dans de l'alcool.

Acide o. coumarique OH. C⁶H³. CH = CH. COOH (P. F. 208°).

Nous avons préparé cet acide par deux méthodes différentes. La première, celle de Ebert, donne de mauvais rendements. Nous nous sommes ensuite adressé à la méthode décrite par Reichler (1) : à une solution de

(1) Bl. IV, 3, 551 (1908).

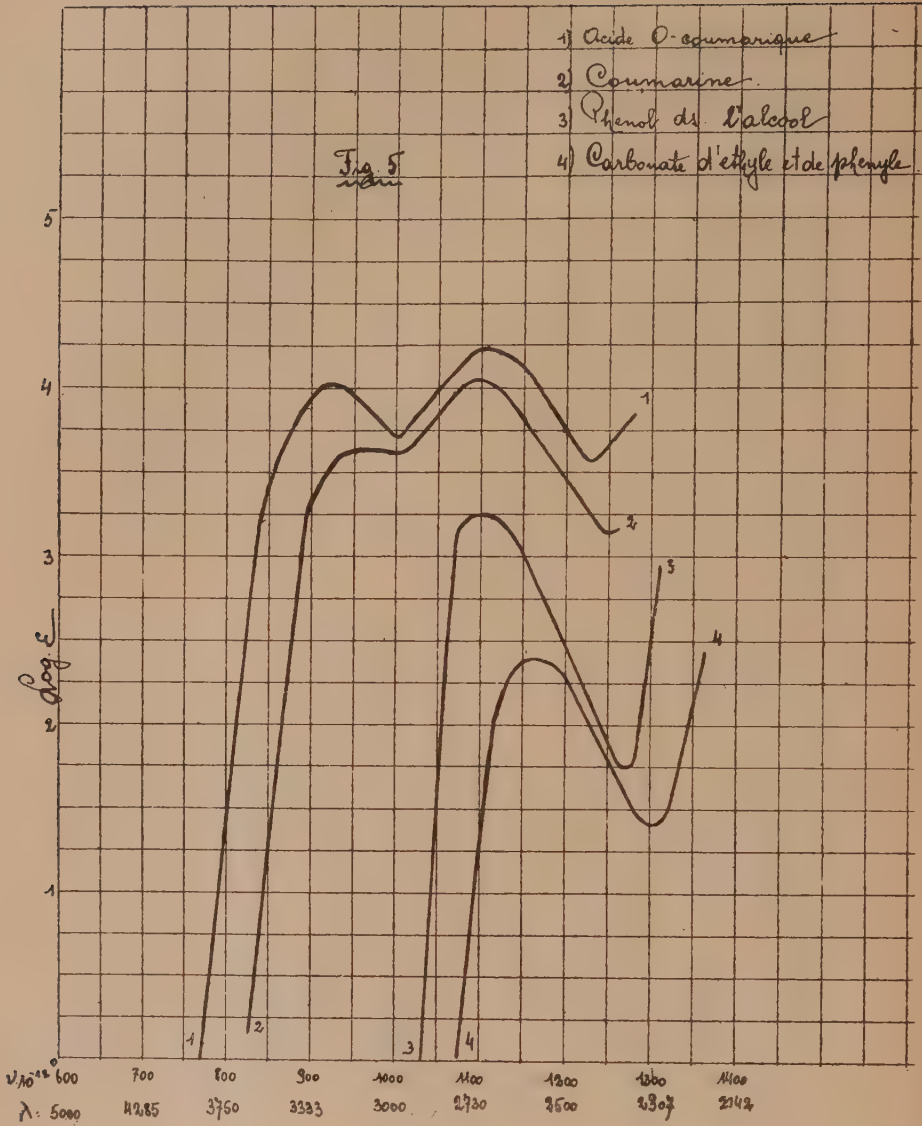


Figure V

4 gr. 6 de sodium dans 60 gr. d'alcool absolu on ajoute 14 gr. 6 de coumarine et l'on chauffe le mélange à reflux pendant environ 2 heures. On ajoute après refroidissement une certaine quantité d'eau, on chasse l'alcool, et l'on reprend le résidu par 1 litre d'eau bouillante. On acidifie la solution au moyen de 30 à 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. L'acide o. coumarique cristallise rapidement et fournit env. 14 gr. de substance cristallisant en prismes élargis en lames. Cet acide fond en se décomposant vers 208° ; le rendement a été de 87 %. Par de nouvelles cristallisations dans de l'eau, nous avons obtenu un acide coumarique ayant une forme micro-cristalline. Pour terminer la purification de ce composé nous l'avons fait bouillir dans de l'acide acétique concentré et nous l'avons ensuite précipité par de l'eau.

O. Coumarate d'éthyle. $\text{OH.C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{'}}.\text{CH} = \text{CH.COOCH}^{\text{'}}\text{CH}^{\text{'}}$
(1-2) P. F. 86° .

Nous avons obtenu cet éther par deux procédés différents : le premier, proposé par Fries et Klosterman (1) consiste à traiter 10 gr. de coumarine par une solution d'alcoolate de sodium (formée en traitant 70 cm³ d'alcool absolu par 3 gr. 5 de sodium) et à chauffer le mélange pendant huit heures au bain de sable. Après refroidissement on verse la solution dans de l'eau glacée contenant 10 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable.

(1) A. 362, 11.

On ajoute ensuite de la soude et l'éther o. coumarique précipite. On l'essore et on le purifie par des cristallisations dans l'éther de pétrole et dans le benzène après l'avoir traité au préalable par du noir animal ; d'après ces auteurs le rendement est de 90 %, mais le produit étant impur, nous n'avons pas étudié son spectre d'absorption.

Nous avons également préparé cet éther par le procédé suivant : dans une solution contenant 15 gr. d'alcool absolu et 10 gr. d'acide o. coumarique on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec à la température de 0° (jusqu'à saturation). On chauffe ensuite le mélange deux à trois heures, on laisse refroidir, on ajoute de l'eau, on chasse l'alcool et l'on fait cristalliser ensuite le produit obtenu dans un mélange d'acide acétique et d'eau ; le rendement a été dans ce cas seulement de 50 %.

CHAPITRE III

ETUDE DES ALDEHYDES $\text{Ar} \cdot \text{CHO}$, DES CETONES $\text{Ar} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3$ ET DES SEMI-CABAZONES

Nous avons étudié l'absorption des substances suivantes :

Aldéhyde benzoïque $\text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$

— toluïque $\text{CH}_3 \cdot \text{C}^6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$ (1-4)

— cuminique $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{C}^6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$ (1-4)

— anisique $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}^6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$ (1-4)

— salicylique $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{matrix} \nearrow \text{CHO} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$ (1-2)

P. méthoxyacétophénone $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}^6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (1-4)

P. méthylacétophénone $\text{CH}_3 \cdot \text{C}^6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (1-4)

L'analyse spectrale qualitative de ces substances en solution alcoolique avait déjà été faite par différents auteurs (1). L'étude du spectre de vapeur des aldéhydes

(1) Baly et Collie, T. 1905, 87, 1332.

Purvis, Jour. Chem. Soc. 103, 1097 ; Soc. 105, II, 2482-2500.

Thomakichi Tasaki, C. 1927 II², 1949.

L. Marchlewsky et J. Mayer, C. 1929 II, 2152.

benzoïque, toluïque, anisique avait également été faite. Pourtant il ne semble pas, tout au moins à notre connaissance, que, en dehors des déterminations effectuées par V. Henri sur des solutions alcooliques de benzaldéhyde des mesures quantitatives aient été effectuées sur ces composés.

Nous avons étudié l'absorption de tous ces corps en solution dans l'hexane et dans l'alcool.

Nous avons pu constater que, pour la plupart de ces aldéhydes et cétones, il existe une différence d'absorption importante entre leurs solutions hexaniques et leurs solutions alcooliques.

Sauf en ce qui regarde l'aldéhyde salicylique dont la forme des bandes est franchement différente de celle des autres aldéhydes, tous ces composés possèdent trois bandes d'absorption principales A, B, C, plus ou moins distinctes suivant le cas et aussi suivant le solvant.

La bande A, la plus proche du visible, est due à la présence du groupe carbonyle des aldéhydes et des cétones ; les bandes **B** et C sont provoquées par le noyau aromatique.

Par suite de l'action mutuelle qui s'exerce entre les groupes CO et Ar liés directement, ces bandes sont assez différentes comme position, hauteur, largeur de celles qu'introduisent ces mêmes groupes lorsqu'ils sont engagés séparément dans un carbure saturé ou bien dans une molécule où ils ne subissent pratiquement pas l'influence d'autres chromophores.

La nature du solvant joue également un grand rôle sur l'absorption de ces aldéhydes et de ces cétones. En solution hexanique la bande A des aldéhydes benzoïque, toluïque, cuminique se révèle comme formée par un certain nombre de petites bandes fines qui chevauchent les unes sur les autres. La présence de ces bandes fines ne semble pas encore avoir été signalée. D'autre part dans ce solvant les bandes A et B sont beaucoup mieux individualisées qu'elles ne le sont pour des solutions alcooliques. Il est en particulier curieux de remarquer que, comme pour beaucoup de dérivés aldéhydiques ou cétoniques la bande du carbonyle se trouve plus proche du visible en solution hexanique qu'en solution alcoolique.

Dans la figure VI se trouvent les courbes de l'aldéhyde benzoïque en solution dans l'hexane (1), dans l'alcool (2), la courbe de la semi-carbazone de l'aldéhyde benzoïque (3) et de l'acétaldéhyde (4).

Dans la figure VII sont tracées les courbes d'absorption de l'aldéhyde toluïque (dont la couleur aux erreurs d'expérience près est identique à celle de l'aldéhyde cuminique), en solution hexanique (1), alcoolique (2), la semi-carbazone (3), du paraxylène (4).

Dans la figure VIII sont données les courbes d'absorption de l'aldéhyde anisique en solution hexanique (1), alcoolique (2), de sa semi-carbazone (3), de l'anisol en solution hexanique (4).

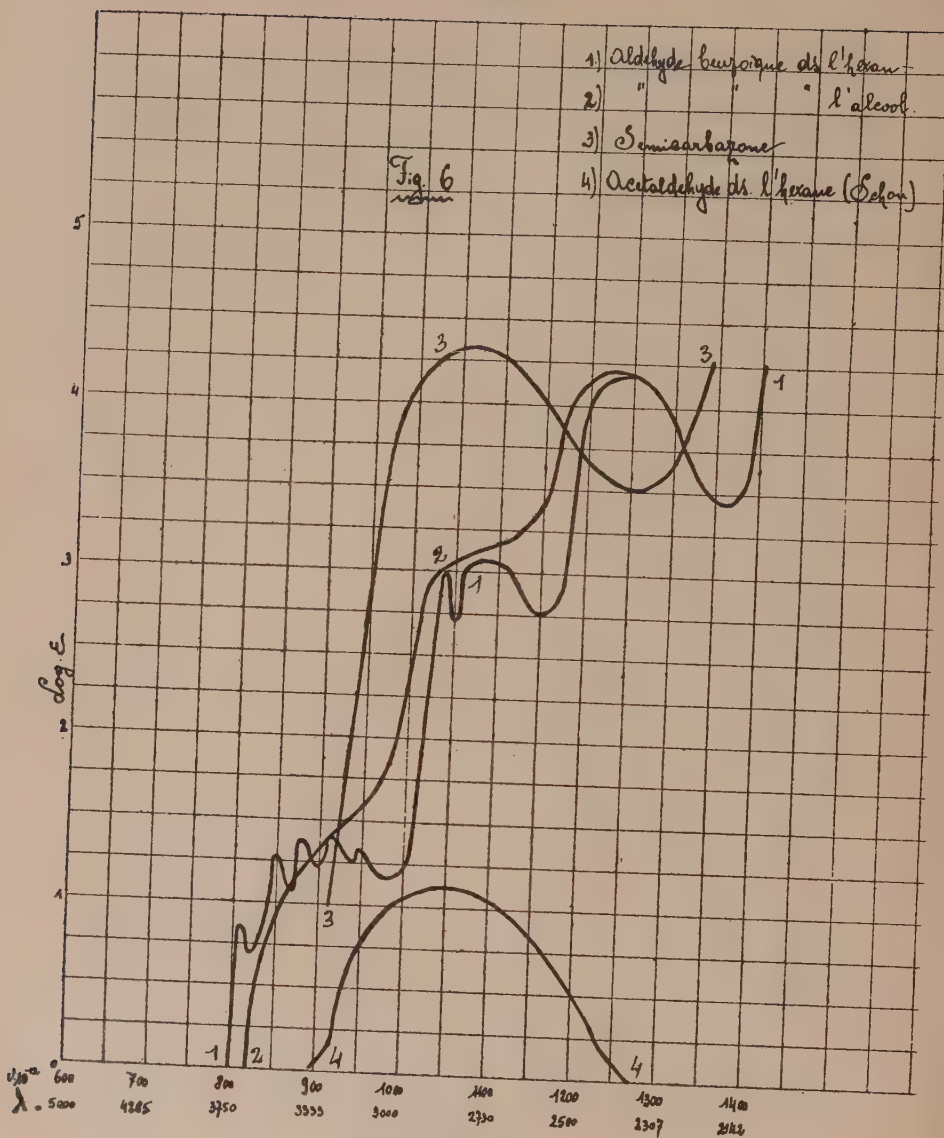


Figure VI

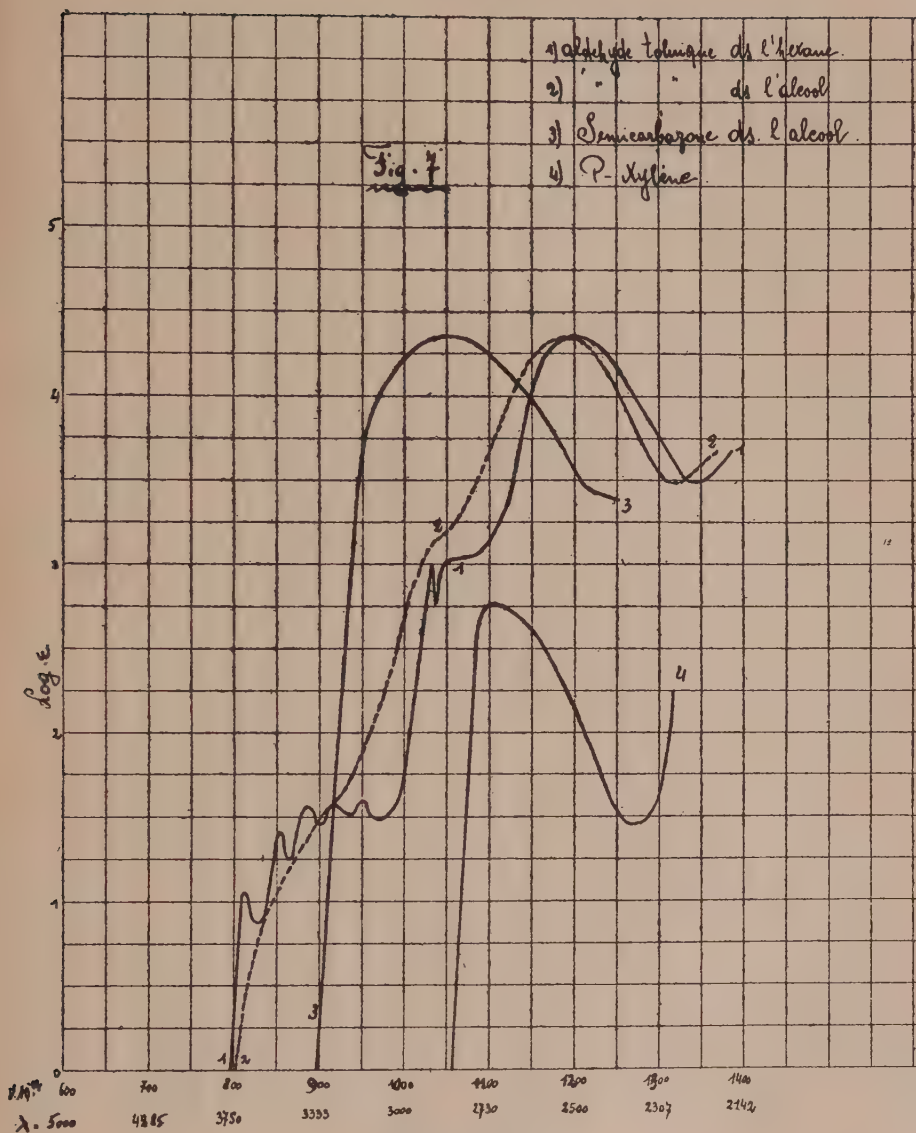


Figure VII

- 1) Ald. Anisique de l'hexane
- 2) " " " l'alcool
- (3) Semicarbazone
- (4) Anisol

Fig. 8

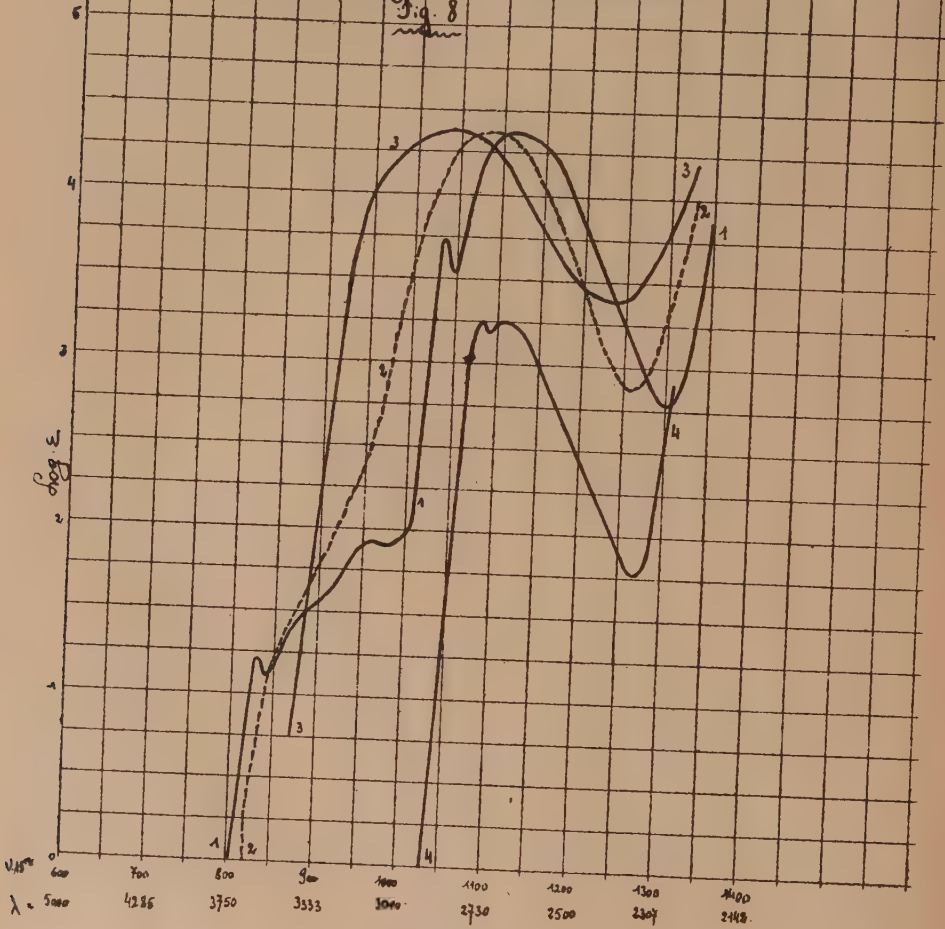


Figure VIII

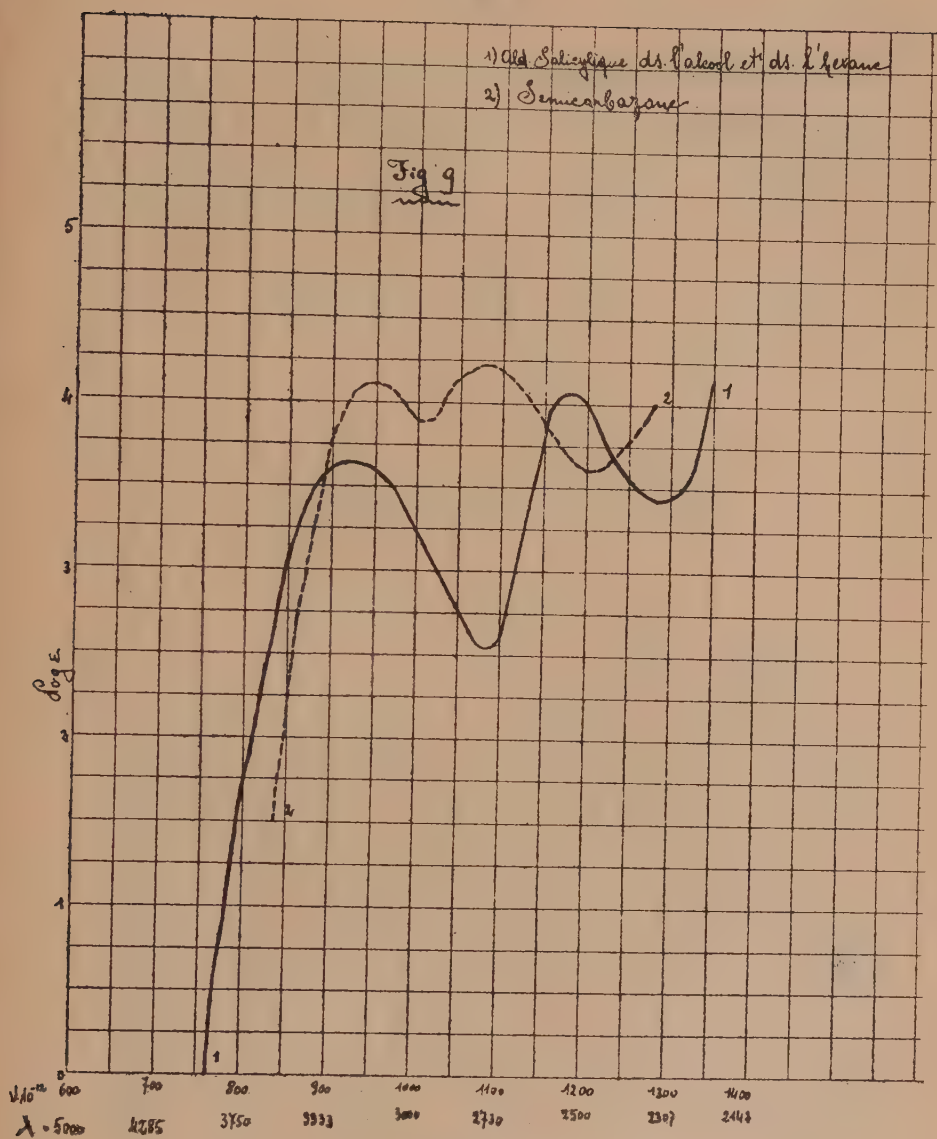


Figure IX

Dans la figure IX sont données les courbes de l'aldéhyde salicylique en solution hexanique (1), en solution alcoolique (1) et sa semi-carbazon (2).

Dans le spectre d'absorption de l'aldéhyde salicylique, la bande du carbonyle n'est plus reconnaissable, elle est masquée par d'autres bandes. Remarquons aussi que les solutions hexaniques et alcooliques de ce composé ont sensiblement le même spectre.

PREPARATION DES ALDEHYDES, CETONES, SEMI-CARBAZONES

I. — Purification des aldéhydes

Les aldéhydes dont nous avons mesuré l'absorption nous ont été fournies par le commerce. Elles ont été purifiées de la façon suivante : elles ont tout d'abord été distillées très soigneusement, puis elles furent transformées en leurs dérivés bisulfiteux par agitation avec une solution concentrée de bisulfite de sodium (3 à 4 fois le volume). Le dérivé bisulfiteux fut ensuite lavé à l'alcool, essoré, puis hydrolysé par chauffage avec une solution à 10 % de carbonate de sodium. L'aldéhyde fut ensuite entraînée avec de la vapeur d'eau et extraite avec de l'éther. La solution étherée séchée sur du sulfate de sodium anhydre est filtrée. Après avoir chassé l'éther, l'aldéhyde est soigneusement fractionnée.

Nous avons recommencé pour toutes les aldéhydes le traitement précédent à deux reprises et c'est sur les substances ainsi purifiées que les mesures d'absorption ont été effectuées.

II. — Préparation des cétones

Tolylméthylcétone $\text{CH}_3 \cdot \text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. — Nous avons préparé cette cétone par la méthode classique en condensant le chlorure d'acétyle avec le toluène en présence de chlorure d'aluminium et en prenant le toluène comme solvant. La réaction est facile et les rendements sont excellents.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et contenant 150 gr. de toluène, 34 gr. de chlorure d'aluminium anhydre, nous avons introduit par une ampoule à brome, goutte à goutte, 20 gr. de chlorure d'acétyle. La réaction est très énergique ; on maintient la température entre 30° et 60° . Quand tout le chlorure d'acétyle est ajouté on chauffe doucement jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique. On verse alors le mélange sur de la glace chlorhydrique ; on décante, on lave la solution toluénique avec de l'eau à plusieurs reprises, puis on la sèche sur du sulfate de sodium anhydre, on filtre et on chasse ensuite le toluène par distillation. Le résidu est soigneusement rectifié dans le vide. L'acétone ainsi obtenue est un liquide limpide

d'odeur agréable bouillant à 222/224° à la pression ordinaire et 111° sous 18 mm.; le rendement a été de 58 %.

P. méthoxyacétophénone. $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}^6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ —
Nous avons également préparé cette cétone par la méthode de Friedel et Craft en traitant l'anisol par le chlorure d'acétyle en présence de chlorure d'aluminium. Ici encore la réaction est facile à effectuer, les rendements sont environ de 60 %. Le produit est rectifié (il bout à 135°/14 mm.) et purifié ensuite par des cristallisations répétées dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole ; P. F. = 38°.

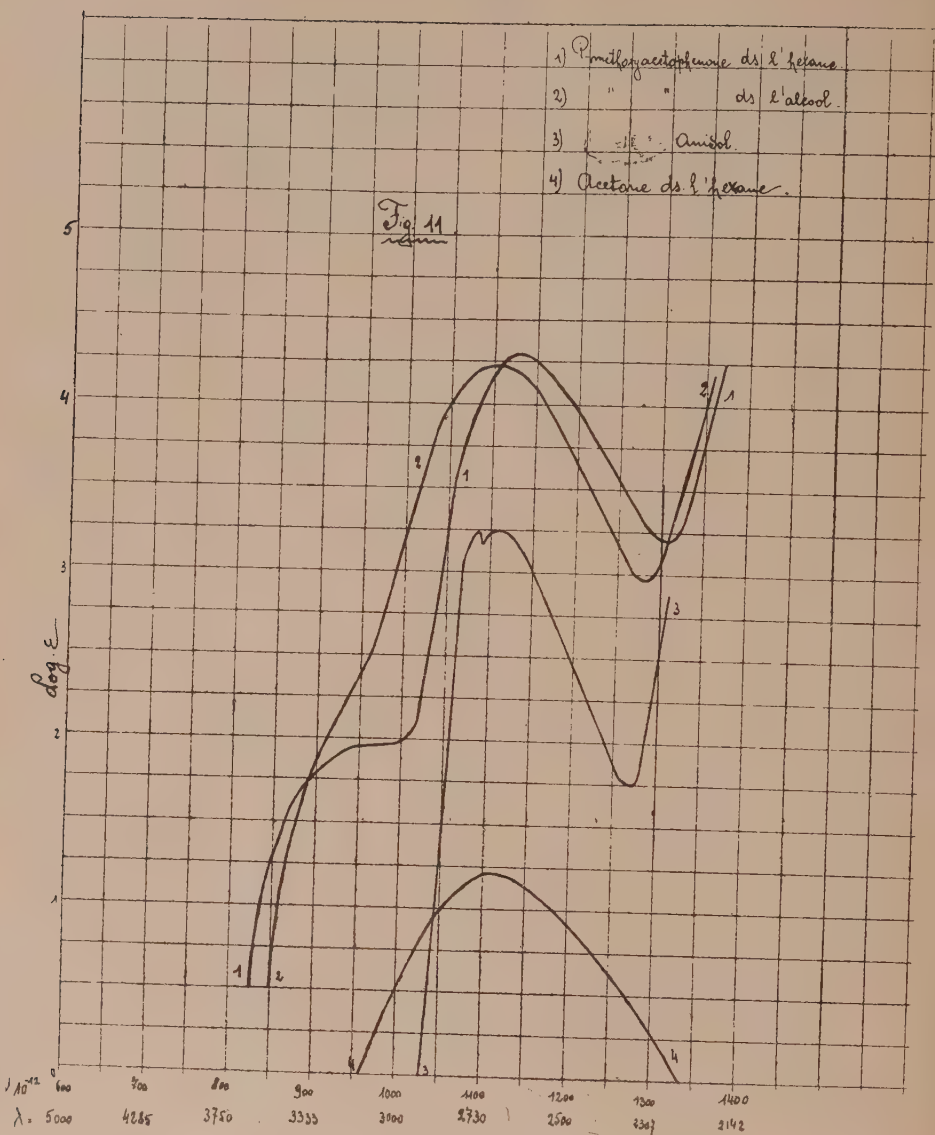


Figure XI

CONCLUSIONS

Nous pouvons résumer ainsi les recherches que nous avons effectuées :

Nous avons préparé à l'état aussi pur que possible un certain nombre de dérivés du phénol : éthers-oxydes, éthers-sels, acides ortho et para oxybenzoïques (et leurs éthers), l'acide o. oxycinnamique et sa lactone la coumarine.

Nous avons mesuré l'absorption de chacune de ces substances et nous avons pu constater que :

1°) D'une part, en accord avec la règle proposée par Madame Ramart concernant la comparaison entre la stabilité d'isomères transformables l'un dans l'autre et leur absorption, la première bande d'absorption des acides ortho et para oxybenzoïques et leurs éthers se trouve située plus près du visible que celle du carbonate d'éthyle et de phényle (dont le sel de potassium ou de sodium peuvent sous l'influence de la chaleur être transformés en oxybenzoates de sodium).

2°) D'autre part, alors que les éthers-oxydes des phénols ont sensiblement la même absorption que ces derniers, leurs éthers-sels sont plus transparents (déplacement de l'absorption vers l'ultra-violet, diminution de l'intensité d'absorption).

Ce phénomène peut également être observé lorsque la fonction phénol et la fonction acide sont fixées sur la même molécule, en sorte que (et contrairement à la règle de Hartley) la lactonisation de l'acide coumarique est accompagnée d'un effet hypsochrome.

Nous avons également préparé à l'état pur, puis mesuré l'absorption de certains aldéhydes (benzoïque, toluïque, cuminique, anisique, salicylique) et cétones (p. méthyl et p. métoxyacétophénones) dans lesquels le groupement fonctionnel se trouve fixé sur le noyau benzénique.

Toutes ces substances ont été obtenues en hydrolysant les semi-carbazones ou les dérivés bisulfiteux correspondants, préalablement purifiés.

Les mesures d'absorption ont été faites sur des solutions alcooliques et hexaniques de ces substances.

Sauf en ce qui regarde l'aldéhyde benzoïque aucune détermination quantitative de l'absorption de ces substances n'avait à notre connaissance encore été faite.

Nous avons observé au cours de cette étude une différence très notable (sauf pour l'aldéhyde salicylique) entre les solutions hexaniques et alcooliques de tous ces

composés. Signalons en particulier que en solution hexanique les aldéhydes benzoïque, toluïque, cuminique, possèdent de fines bandes d'absorption dans la région du spectre où l'absorption est due plus particulièrement à la présence dans la molécule du groupe carbonyle aldéhydique, alors que les solutions alcooliques de ces mêmes aldéhydes en sont dépourvues.

DEUXIEME THESE :
PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

ABSORPTIONS DANS L'INFRA-ROUGE
PAR LES CRISTAUX

Vu et approuvé :
Paris, le 23 Février 1933
Le doyen de la Faculté des Sciences :
C. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
CHARLETY.

